


第十三章

热力学基础



主要内容:

§13-1 准静态过程 功 热量

§13-2 热力学第一定律 内能

§13-3 理想气体的等体过程和等压过程 摩尔热容

§13-4 理想气体的等温过程和绝热过程

§13-5 循环过程 卡诺循环

§13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

§13-7 熵 熵增加原理

§13-8 热力学第二定律的统计意义

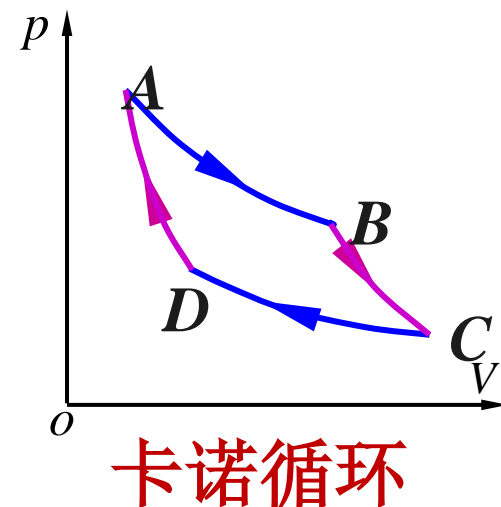
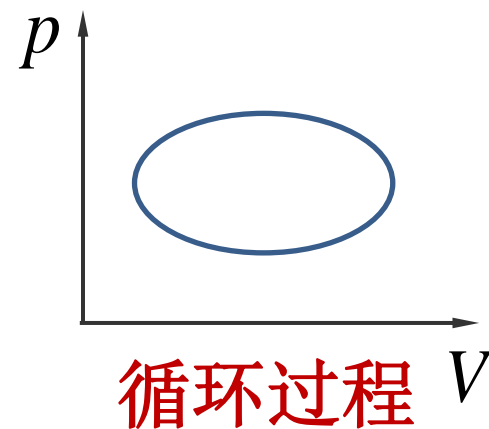
上节回顾

热机效率: $\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

制冷系数: $e = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

卡诺热机的效率: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

卡诺制冷机的制冷系数: $e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$



§13-6 热力学第二定律的表述 卡诺定理

一 热力学第二定律

1. 热力学第二定律的两种表述

1) 开尔文表述

不可能制造出这样一种**循环工作**的热机，它只使单一热源冷却来做功，而不放出热量给其它物体，或者说**不使外界发生任何变化**。

等价说法：**第二类永动机是不可能制成的。**

（第二类永动机：效率**100%**）

2) 克劳修斯表述

不可能把热量从低温物体**自动**传到高温物体而不引起外界的变化。

开尔文表述:不可能制造出这样一种**循环工作**的热机, 它只使单一热源冷却来做功, 而**不使外界发生任何变化**。
克劳修斯表述:不可能把热量从低温物体**自动**传到高温物体。

注意:

(1) “循环工作”

如: 理想气体的等温膨胀过程是从单一热源吸热做功, 而**不**放出热量给其它物体, 但它是**非循环过程**。

(2) “不使外界发生变化”

如: 卡诺循环是循环过程, 但需两个热源, 且使外界发生变化。

(3) “自动”

如: 卡诺致冷机能把热量从低温物体移至高温物体, 但需外界做功且使环境发生变化。

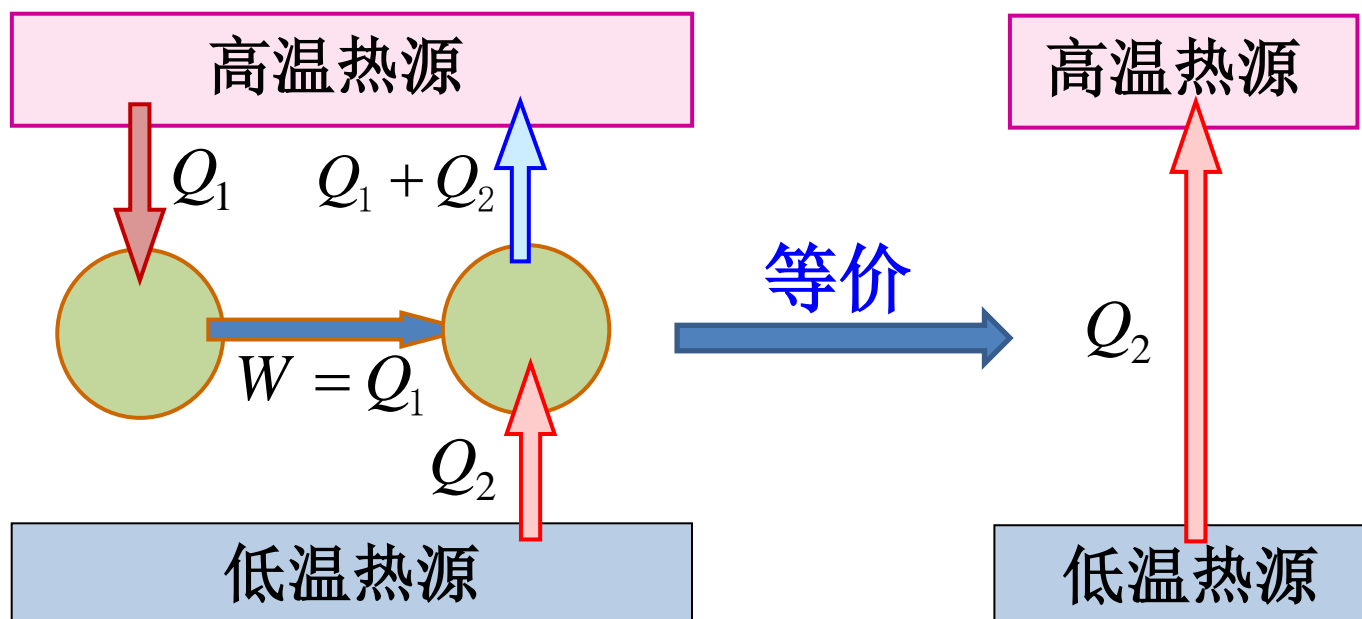
(4) 热力学第二定律是大量实验和经验的总结。

开尔文表述: 不可能制造出这样一种**循环工作**的热机, 它只使单一热源冷却来做功, 而**不使外界发生任何变化**.

克劳修斯表述不可能把热量从低温物体**自动**传到高温物体.

证明: 两种表述的等价性 (反证法)

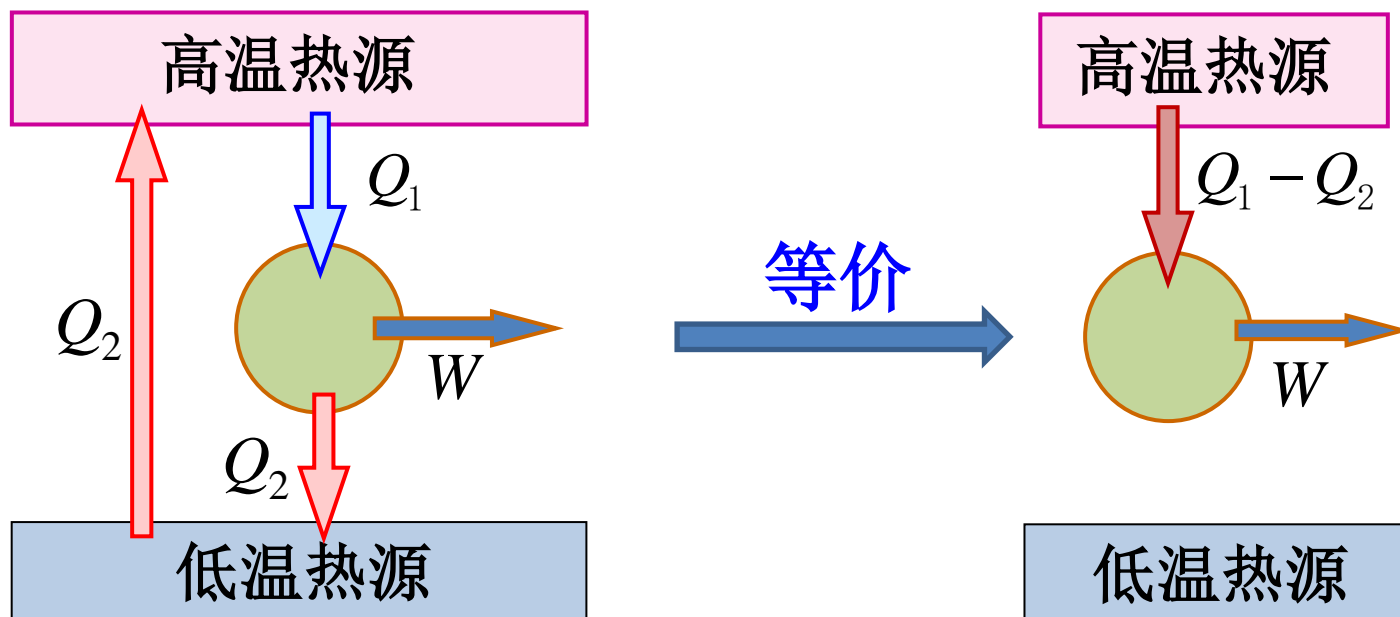
I: 若开尔文表述不成立, 则克劳修斯表述不成立



开尔文表述: 不可能制造出这样一种**循环工作**的热机, 它只使单一热源冷却来做功, 而**不使外界发生任何变化**。

克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体**自动**传到高温物体。

II: 若克劳修斯表述不成立, 则开尔文表述不成立



开氏表述和克氏表述是等价的。

二 可逆过程和不可逆过程

可逆过程：在系统状态变化过程中，如果逆过程能重复正过程的每一状态，而且**不引起其它变化**，这样的过程叫做可逆过程。

不可逆过程：在不引起其它变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一状态，或者虽能重复但必然会引起其它变化，这样的过程叫做不可逆过程。

热力学第二定律的实质：**自然界中一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。**

可逆过程的条件：准静态过程(无限缓慢的过程)，且无摩擦力、粘滞力或其它耗散力作功，无能量耗散的过程。可逆过程是一种理想情况。

讨论：关于可逆过程和不可逆过程的判断：

- (1)** 可逆过程一定是准静态过程。
- (2)** 准静态过程一定是可逆过程。
- (3)** 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程。
- (4)** 凡是有摩擦的过程，一定是不可逆过程。

三 卡诺定理

(1) 在相同高温热源和低温热源之间工作的任意工作物质的可逆机都具有相同的效率。

(2) 工作在相同的高温热源和低温热源之间的一切不可逆机的效率都不可能大于可逆机的效率。

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \left\{ \begin{array}{l} < (\text{不可逆机}) \\ = (\text{可逆机}) \end{array} \right.$$

问题：提高热机效率的方法？

- 1) 尽可能提高高温热源的温度或降低低温热源的温度。
- 2) 使热机尽可能接近可逆机，使热力学过程尽可能接近可逆循环过程。（减少耗散）

§13-7 熵 熵增加原理

1. 熵的定义

➤ 对可逆卡诺循环

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \longrightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

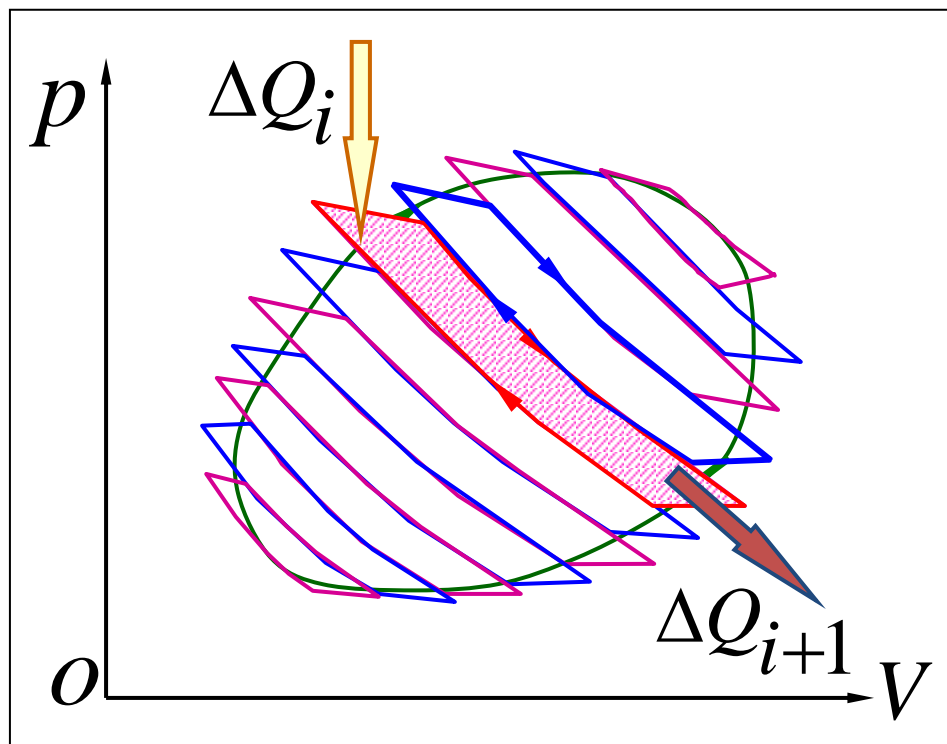
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

热温比 $\frac{Q}{T}$

等温过程中吸收或放出的热量与热源温度之比。

结论：可逆卡诺循环中，热温比总和为零。

➤ 任意的可逆循环 可视为由许多可逆卡诺循环所组成.



一微小可逆卡诺循环

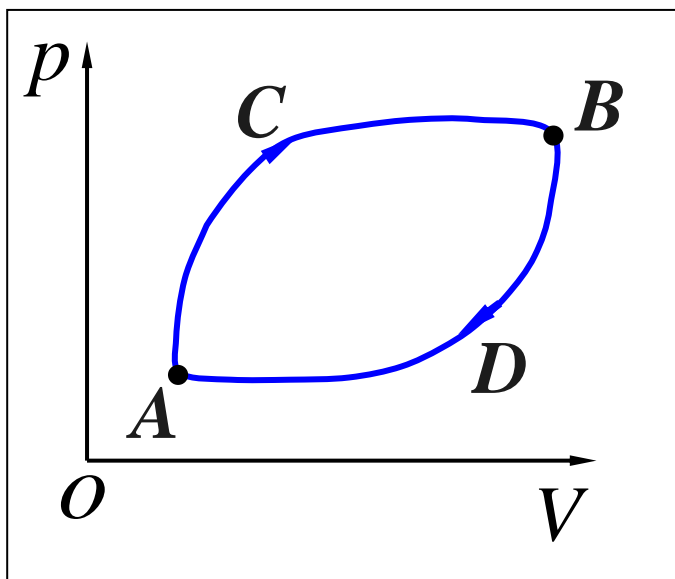
$$\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q_{i+1}}{T_{i+1}} = 0$$

对所有微小循环求和

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

$i \rightarrow \infty$ 时, 则 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

结论：对任一可逆循环过程，热温比之和为零
——克劳修斯等式



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = 0$$

可逆过程 $\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = -\int_{ADB} \frac{dQ}{T}$

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

连接A、B两状态的任意路径

◆ 在可逆过程中，热温比的积分只决定于初末状态而与过程无关. 可知热温比的积分是一态函数的增量，此态函数称为熵（符号为S）。

可逆过程，熵的增量 $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

S_A : 初态的熵; S_B : 末态的熵

可逆过程

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

无限小可逆过程

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

熵的单位

J/K

热量与温度之商

熵

entropy

“熵”最初是克劳修斯创造的词，德文名“**entropie**”，其中文译名是我国物理学家**胡刚复**教授确定的。

1923年5月25日，德国物理学家**R.普朗克**在东南大学作《热力学第二定律及熵之概念》的报告，胡刚复作翻译时译成“熵”。取其是温度去除热量变化即求商数之意，把“商”字加上“火”字旁，译为“熵”。

熵的定义式

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

可逆过程

说明：(1) 熵是系统状态的单值函数，是相对量。

(2) 熵和内能一样是客观存在的物理量，但 ΔS 无法直接测量，只能计算得到。

(3) 如系统可分为几部分，系统的熵是各部分的熵之和，各部分的熵变之和等于系统的熵变。

2. 熵增加原理

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

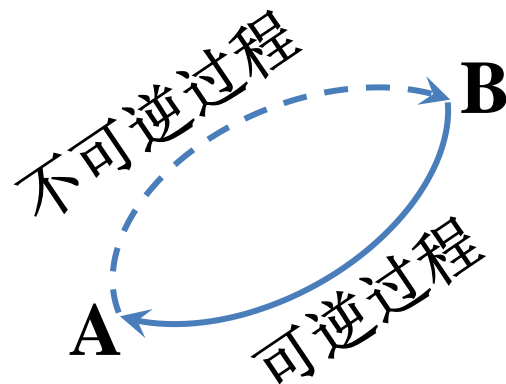
可逆过程

对不可逆过程, $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ 的值?

根据卡诺定理, 对不可逆循环过程

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T}_{\text{不可逆}} + \int_B^A \frac{dQ}{T}_{\text{可逆}} < 0$$



上下限可否交换?

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}_{\text{不可逆}} < - \int_B^A \frac{dQ}{T}_{\text{可逆}} = \int_A^B \frac{dQ}{T}_{\text{可逆}} = S_B - S_A$$

否

$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ}{T}_{\text{不可逆}}$$

注意: 此积分不是熵变

可逆过程	$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$	$dS = \frac{dQ}{T}$
不可逆过程	$S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ}{T}$	$dS > \frac{dQ}{T}$

在绝热（或孤立）系统中：

$$dQ = 0 \left\{ \begin{array}{ll} \text{可逆过程} & \Delta S = 0 \\ \text{不可逆过程} & \Delta S > 0 \end{array} \right.$$

熵增加原理：孤立系统中的可逆过程，其熵不变；孤立系统中的不可逆过程，其熵要增加。

即：孤立系统的熵永不减少 $\Delta S \geq 0$

一切自发过程总是向着熵增加的方向进行。

例1 计算理想气体状态参量由 (p_1, V_1, T_1) 变化到 (p_2, V_2, T_2) 过程中的熵变。

例2 求热传导过程的熵变

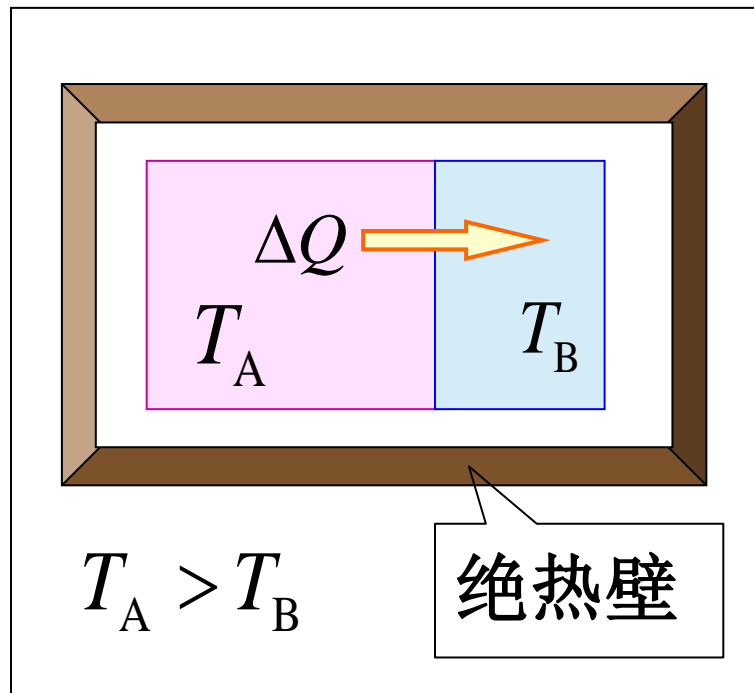
设在微小时间 Δt 内，
从 A 传到 B 的热量为 ΔQ 。

$$\Delta S_A = -\frac{\Delta Q}{T_A}$$

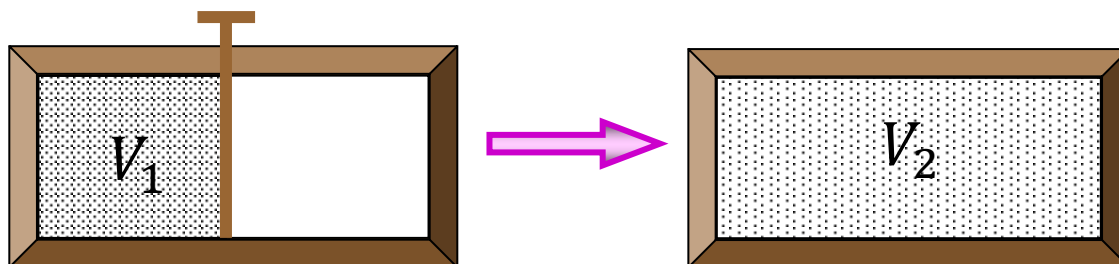
$$\Delta S_B = \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{\Delta Q}{T_A} + \frac{\Delta Q}{T_B}$$

$$\because T_A > T_B \quad \therefore \Delta S > 0$$



例3 求理想气体绝热自由膨胀过程的熵变。



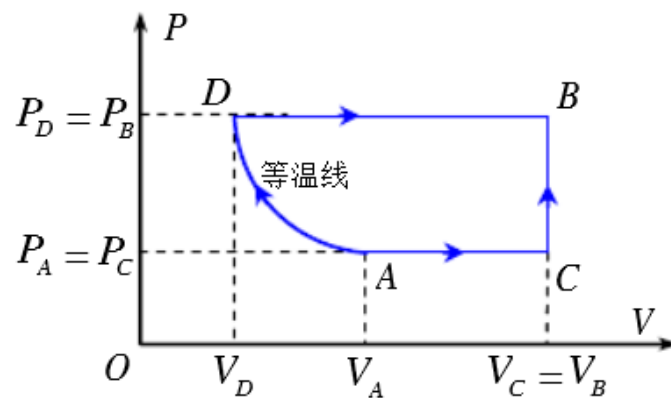
今日作业：13-6； 13-37； 13-38； 13-40

13-6 根据热力学第二定律（ ）。

- (A) 自然界中的一切自发过程都是不可逆的；
- (B) 不可逆过程是不能向相反方向进行的过程；
- (C) 热量可以从高温物体传到低温物体，但不能从低温物体传到高温物体；
- (D) 任何过程总是沿着熵增加的方向进行。

13-37 有 ν mol定体热容 $3R/2$ 的理想气体，从状态A (p_A 、 V_A 、 T_A) 分别经如图所示的ADB过程和ACB过程，到达状态B (p_B 、 V_B 、 T_B)。问在这两个过程中气体的熵变各为多少？图中AD是等温线。

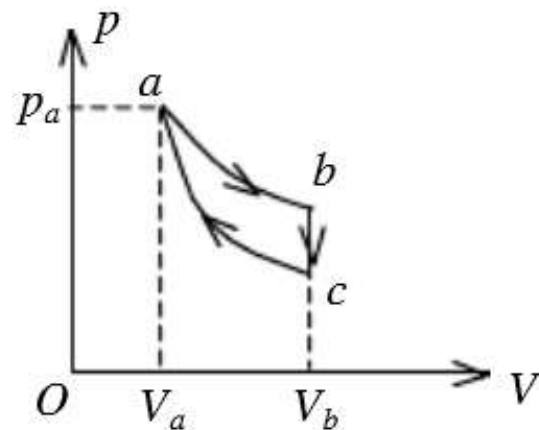
。



13-38 气缸内有 0.1mol 的氧气，（视为刚性分子的理想气体），作如图所示的循环过程，其中 ab 为等温过程， bc 为等体过程， ca 为绝热过程。已知 $V_b = 3V_a$ ，求：

(1) 该循环的效率？

(2) 从状态 b 到状态 c ，氧气的熵变 ΔS 。



13-40 有一体积为 $2.0 \times 10^{-2}\text{m}^3$ 的绝热容器，用一隔板将其分为两部分，如图所示。开始时在左边(体积 $V_1 = 5.0 \times 10^{-3}\text{m}^3$)一侧充有 1mol 理想气体，右边一侧为真空。现打开隔板让气体自由膨胀而充满整个容器，求熵变。

